

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-341093

(43)Date of publication of application : 13.12.1994

(51)Int.Cl. D21H 13/36
C04B 14/38
C04B 16/02

(21)Application number : 05-273401

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 01.11.1993

(72)Inventor : HOSODA TAKAAKI

TANIZAWA YUKIKO

YAMADA JUNICHI

(30)PriorityPriority number : 05 83873 Priority date : 19.03.1993 Priority country : JP
05105909 09.04.1993 JP

(54) WATER-DISPERSIBLE FIBROUS SHEET, REINFORCING FIBER MATERIAL FOR HYDRAULIC INORGANIC MATERIAL AND PRODUCTION OF FIBER-REINFORCED HARDENED BODY USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-dispersible fibrous sheet or a reinforcing fiber material for a hydraulic inorganic material, composed of a material formed into a sheet containing reinforcing fiber, pulp fiber, a water-soluble binder and further a specific fiber dispersing agent in a specified proportion, readily and homogeneously dispersible and capable of manifesting excellent affinity for a matrix material.

CONSTITUTION: The water-dispersible fibrous sheet or a reinforcing fibrous material for a hydraulic inorganic material is obtained by mixing and dispersing (A) 20-93wt.% reinforcing fiber, especially carbon fiber with (B) 5-80wt.% pulp fiber, preferably papermaking pulp fiber and (C) 2-25wt.% water-soluble binder, e.g. starch, PVA or CMC and further, as necessary, (D) a fiber dispersing agent having 5-25 HLB and forming a sheet of paper. Since the resultant supply material for reinforcing fiber is readily disintegrated in water, uniformly dispersed and firmly bonded to a matrix material, it is extremely suitable. Furthermore, this material is suitable as the supply material for functional fiber such as an electrically conductive material or a filter.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-341093

(43)公開日 平成6年(1994)12月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
D 21 H 13/36				
C 04 B 14/38	Z			
16/02	A			
	7199-3B		D 21 H 5/ 18	A

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平5-273401	(71)出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日	平成5年(1993)11月1日	(72)発明者	細田 高明 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオ ン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平5-83873	(72)発明者	谷沢 由紀子 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオ ン株式会社内
(32)優先日	平5(1993)3月19日	(72)発明者	山田 順一 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオ ン株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 阿形 明 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平5-105909		
(32)優先日	平5(1993)4月9日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 水分散性繊維シート、水硬性無機材料用補強繊維材及びそれを用いた繊維強化硬化体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 (A) 補強繊維、(B) バルブ繊維及び(C) 水溶性バインダーの抄製体から成る水分散性繊維シート又は水硬性無機材料用補強繊維材。これらにはさらに(D) 繊維分散剤を含有させうる。各成分の好適な配合比は、(A) 成分20~93重量%、(B) 成分5~80重量%及び(C) 成分2~25重量%であるか、あるいは(A) 成分20~93重量%、(B) 成分4.99~80重量%、(C) 成分1.99~25重量%及び(D) 成分0.01~10重量%である。好適な繊維分散剤はHLB5~25の界面活性剤である。水硬性無機材料用補強繊維材を水硬性無機材料及び水と混練し硬化させて繊維強化硬化体が得られる。

【効果】 上記シートは、水中で短時間で分解し、繊維成分を水中に均質に分散させうるので、マトリックス材料用の補強繊維の補給材、さらには導電性材料やフィルターなどの機能繊維の補給材として好適。

〔特許請求の範囲〕

【請求項1】 (A) 補強繊維、(B) パルプ繊維及び(C) 水溶性バインダーの抄製体から成る水分散性繊維シート。

【請求項2】 (D) 繊維分散剤を含有させた請求項1記載の水分散性繊維シート。

【請求項3】 (A) 補強繊維、(B) パルプ繊維及び(C) 水溶性バインダーの抄製体から成る水硬性無機材料用補強繊維材。

【請求項4】 (D) 繊維分散剤を含有させた請求項1記載の水硬性無機材料用補強繊維材。

【請求項5】 (A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分の合計重量に基づき、(A) 成分20～93重量%、(B) 成分5～80重量%及び(C) 成分2～25重量%である請求項1記載の水分散性繊維シート。

【請求項6】 (A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分の合計重量に基づき、(A) 成分20～93重量%、(B) 成分5～80重量%及び(C) 成分2～25重量%である請求項3記載の水硬性無機材料用補強繊維材。

【請求項7】 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分の合計重量に基づき、(A) 成分20～93重量%、(B) 成分4.99～80重量%、(C) 成分1.99～25重量%及び(D) 成分0.01～10重量%である請求項2記載の水分散性繊維シート。

【請求項8】 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分の合計重量に基づき、(A) 成分20～93重量%、(B) 成分4.99～80重量%、(C) 成分1.99～25重量%及び(D) 成分0.01～10重量%である請求項4記載の水硬性無機材料用補強繊維材。

【請求項9】 繊維分散剤がHLB5～25の界面活性剤である請求項2又は7記載の水分散性繊維シート。

【請求項10】 繊維分散剤がHLB5～25の界面活性剤である請求項4又は8記載の水硬性無機材料用補強繊維材。

【請求項11】 請求項3、4、6、8及び10のいずれかに記載の水硬性無機材料用補強繊維材を少なくとも水硬性無機材料及び水と混練し硬化させることを特徴とする繊維強化硬化体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水中に入れると短時間で解纏し、その構成繊維を均質に水中に分散させることができ、例えばマトリックス材料用の補強繊維の補給材、粉体状の各種薬剤を水系材料に投入する際の包装材、さらには導電性材料やフィルターなどのように、繊維が均質に分散した状態を必要とする場合の該繊維の補給材などとして好適に用いられる、新規な水分散性繊維シート、水硬性無機材料用補強繊維材及びそれを用いた繊維強化硬化体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維、各種ウイスカーなどの無機質繊維は、補強材としてプラスチックス、ゴム、金属セメントなどのマトリックス材に補強又は性能向上のために配合されている。また、パルプ繊維、麻、カボック繊維、禾本科植物繊維などの有機質繊維はプラスチック樹脂との複合材料の成分として用いられている。

【0003】 これらは、通常、マトリックスを構成する原料とともにかきませ又は混練したのち、成形されている。しかしながら、これらの繊維を使用する際に共通する問題点として、(1)マトリックス材料特に水硬性無機材料中へ添加混合する際に、繊維が均等に分散していく、さらに均質な分散を得るために強度のかくはんを行うと、繊維が切断されたり、ファイバーボールと呼ばれる繊維の塊ができるなどの不都合を生じる、(2)繊維とマトリックスとの付着性が弱い、という2点が挙げられ、そのため、十分な補強効果が得られない。

【0004】 このような問題を解決するために、例えば界面活性剤を繊維表面へ付着させる方法(特開平4-21556号公報)、丸みをもたない無機充填材を配合する方法(特開昭58-181761号公報)、繊維をシランカップリング剤で処理したのち、活性剤を付着させる方法(特開平3-150241号公報)、フィブリル化された繊維を配合する方法(特開昭52-49235号公報)、あらかじめ集束された繊維を用いる方法(特開平4-65338号公報)などが提案されているが、これらの方法においては、前記2点の問題を同時に解決できなかったり、経済的に実用化が困難であるなどの問題点がある。

【0005】 他方、配合時の各成分の秤量の手間を省き、しかも各成分の分散を容易にするために、あらかじめ、添加する成分をすべて含む配合用材料を作成しておき、これをマトリックス中に一括投入する方法も行われている。

【0006】 例えば、炭素繊維と骨材とバインダーとを所定の割合で混練したものを、乾燥したセメントモルタル用配合材料(特開昭62-3055号公報)、炭素繊維と水溶性高分子バインダーとをフェルト状に成形し、必要量を切断してセメントモルタルに加えて炭素繊維補強セメントを製造する方法(特開平1-308858号公報)などが知られている。

【0007】 また別に、無機系又は有機系繊維を他の材料と混合して抄製し、複合シートとすることも行われており、例えば、金属短繊維、無機短繊維及び有機短繊維の中から選ばれた少なくとも2種の繊維とミクロフィブリル化したセルロース繊維との混合物を抄紙した、プラスチックに補強性、電気絶縁性、熱伝導性及び耐熱性を与える基材として有用な複合ペーパー(特開昭60-8508199号公報)、無機繊維とフィブリル化した有機織

維とを抄紙したプラスチックス、セラミックス、金属の強化用シート（特開昭62-191595号公報）、直径 $0.01\sim4\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $2\sim100,000$ の炭素質繊維とバルブを含有する炭素質繊維含有紙（特開昭63-288298号公報）、微小纖維状セルロースと活性炭素繊維とを含有するシートから成るフィルター（特開平3-167390号公報）、製紙用繊維と非水溶性カルボキシメチルセルロースとを含むシートにアルカリ可溶性重合体とを一体化し、使用済みのときに容易に崩壊させうる包装紙（特開平4-174792号公報）などが提案されている。

【0008】しかしながら、これらの配合用材料はいずれも繊維供給源としては不適当であり、これまで水中に投入したときに、容易に解纏し、均一に分散してマトリックスと緊密に混合し、良好な繊維供給源となる水分散性繊維材は知られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特にプラスチックス、セラミックス、セメントなどのマトリックス材料の補強用繊維供給源として使用したときに、容易に水中に分散し、かつマトリックス材料との間で良好な親和性を示す、水分散性繊維材を提供することを目的としてなされたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水性媒質中に投入したときに、容易に解纏して均一に分散し、これをマトリックス材料と混合して成形すると、マトリックスと強固に結合した均質な繊維含有成形体を与える、水分散性繊維材を開発するために鋭意研究を重ねた結果、補強繊維、バルブ繊維、水溶性バインダー及び場合により用いられる繊維分散材の混合物を抄造して得た抄製体を用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】すなわち、本発明は、（A）補強繊維、（B）バルブ繊維及び（C）水溶性バインダーの抄製体からなる水分散性繊維シート、あるいはこれに（D）繊維分散剤を含有させた水分散性繊維シートを提供するものである。

【0012】本発明において（A）成分として用いられる補強繊維については特に制限はなく、これまでプラスチックス、セラミックス、コンクリートなどのマトリックス材の補強用として慣用されているものの中から、使用目的等に応じ適宜選ばれ、好ましくは従来公知の補強用短纖維の中から任意のものを用いることができる。このような補強繊維としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ酢酸ビニル、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化エチレンなどの有機質繊維、ガラス、炭素、アスベスト、ポロン、アルミナ、炭化ケイ素などのセラミック繊維、スチー

ル、ステンレススチール、アルミニウムなどの金属などの無機質繊維が挙げられ、これらの中でも特に炭素繊維が好ましい。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0013】（A）成分の補強繊維として短纖維のものを用いる場合、通常纖維長 $1\sim50\text{mm}$ 、直径 $2\sim25\mu\text{m}$ 、好ましくは纖維長 $3\sim30\text{mm}$ 、直径 $5\sim20\mu\text{m}$ のものが好適である。該纖維長が 1mm 未満では抄製時に金網等の目を通過してロスが多くなるし、 50mm を超えると水に分散させる際に分散性が悪くなる傾向がみられる。また、纖維直径が $2\mu\text{m}$ 未満では抄製時に金網等の目を通過してロスが多くなるし、 $25\mu\text{m}$ を超えると抄製時に金網等のネットからの剥離性が悪くなる傾向がみられる。

【0014】また、（B）成分として用いられるバルブ繊維については特に制限はなく、例えば製紙原料として用いられているマツ、スギ、ヒノキ、モミ、ツガなどの針葉樹材やブナ、カバ、ナラ、センなどの広葉樹材を原料とした機械バルブ、ケミグラウンドバルブ、セミケミカルバルブ、化学バルブや麻類、ミツマタ、コウゾ、ガンビなどを原料とした非木材バルブのほか、再製紙用の故紙バルブ、合成バルブなどが用いられ、中でも製紙用バルブ繊維が好ましい。これらは1種用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0015】この（B）成分は、水中における解纏を促進するため及びマトリックス中で補強繊維と絡み合ってマトリックスから分離しにくく、かつ親水性を利用してマトリックスと補強繊維との付着性を向上させるために用いられる。

【0016】また、（C）成分の水溶性バインダーとしては、例えばデンブン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられ、各種形状のものが用いられ、中でも繊維状のものが好ましい。さらにはその用途により、通常の水中では溶解せず、アルカリ水中でのみ溶解する酸型のカルボキシメチルセルロース（カルボキシル基置換度：DS = 0.2~1.5）などのアルカリ水溶性バインダーを用いることができる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0017】また、本発明の水分散性繊維シートには、さらに各繊維の解纏、分散化を一層良好にするために（D）繊維分散剤を含有させることもできる。この（D）成分の繊維分散剤としては、例えば繊維表面に吸着することにより、表面を親水性にするノニオン性、アニオン性、カチオン性などの界面活性剤、繊維間に侵入し、ポールベアリング効果などによって繊維を分散させるシリカフューム、タルク、ケイ砂などの微粉末などが挙げられ、これらの中でも、HLB（川上氏の算出法による）が $5\sim25$ 、好ましくは $8\sim20$ の界面活性剤が

(I)



〔式中のR¹はR¹-CO-、R³-CO-N-、R³、R³-NH-又はR³-S-（ここで、R³はC_{1,0}～C_{2,0}の脂肪族炭化水素基）、R²は水素原子又は低級アルキル基であり、AはC₁～C₄のアルキレン基であって、1種又は2種以上のものであり、nは5～50の整数である〕で表わされるものが好ましい。

【0018】界面活性剤のHLB値が5以下では、繊維表面を親水化しにくいし、また25を超えると繊維への吸着能が低下する。一般式(I)のノニオン界面活性剤において、R³の炭素数10～28の脂肪族炭化水素基としては直鎖または分岐を有する飽和または不飽和のものが挙げられ、これらのうち、炭素数14～24のものが好ましい。炭素数が10より小さいもの、または28より大きいものは繊維表面を親水性にしにくく、分散性に劣る。また、nは10～30の範囲にあるのが望ましく、5未満では繊維表面を親水化しにくいし、また50を超えると繊維表面に十分吸着しない。また、AのC₁～C₄のアルキレン基が2種以上ある場合は、例えばブロック付加によるものでも、ランダム付加によるものでも性能は変わらない。

【0019】一般式(I)で示されるノニオン界面活性剤の具体例としては、

(i) アルコール系：ステアリルアルコール、オレイルアルコール、セチルアルコール、およびオキソ法、チーグラー法等によって合成されたアルコール等のアルキレンオキサイド付加物

(ii) 脂肪酸系：パルミチン酸、ミリスチン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、牛脂脂肪酸等の天然および合成脂肪酸のアルキレンオキサイド付加物

(iii) 脂肪酸エステル系：オレイン酸メチルエステル、リグノセリン酸エチルエステル、大豆油脂肪酸のメチルエステル等のアルキレンオキサイド付加物

(iv) アミン系：セチルアミン、ステアリルアミン、ミリスチルアミン等のアルキレンオキサイド付加物

(v) アミド系：硬化牛脂脂肪酸アミド、オレオアミド、アラキドアミド等のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。これら繊維分散剤は1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。繊維分散剤は、(A)～(C)成分を抄製体にする際に添加してもよいし、抄製体に添加し付着させることもできるが、通常は抄造時に添加される。

【0020】本発明の繊維材における前記各成分の含有量については、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び場合により用いられる(D)成分の合計重量に基づき、(A)、(B)及び(C)の三成分系の場合には、(A)成分が20～93重量%、好ましくは50～90重量%、(B)成分が5～80重量%、好ましくは7～30重量%及び(C)成分が2～25重量%、好ましく

は3～20重量%の範囲にあるのが望ましく、またこれら三成分にさらに(D)成分を加えた四成分系の場合には、(A)成分が20～93重量%、好ましくは50～90重量%、(B)成分が4.99～80重量%、好ましくは7～30重量%及び(C)成分が1.99～25重量%、好ましくは3～20重量%、(D)成分が0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%の範囲にあるのが望ましい。いずれの場合も、(A)成分の含有量が少なすぎると補強材料としての効果が少ないし、多すぎても抄製体特にシート状物が得られにくい。また、(B)成分の含有量が少なすぎると繊維の絡み合いが少なく、抄製体特にシート状物が得られにくいし、多すぎても得られた抄製体特にシート状物の分散性が低下する。さらに、(C)成分の含有量が少なすぎると十分な結合力が得られないし、多すぎても得られた抄製体特にシート状物の分散性が低下する。四成分系においては、(D)成分の含有量が0.01重量%未満では繊維の分散性が十分ではないし、10重量%を超えると使用量に見合う分散効果の向上が得られず、むしろ経済的に不利となる。

【0021】本発明の分散性繊維シートの坪量は、通常10～250g/m²、好ましくは20～200g/m²、より好ましくは40～180g/m²の範囲で選ばれる。この量が250g/m²を越えると分散性が低下する傾向があり、一方、10g/m²未満では所望の強度を得るために大サイズの分散性繊維シートの添加が必要となり作業効率が低下する。

【0022】このような抄製体は、例えば次のようにして作成することができる。すなわち、まず(A)成分の炭素繊維を、水性媒体中において、好ましくは(D)成分の繊維分散剤を併用し、解纏分散させる。このようにして調製された繊維分散液には、さらに所望に応じ、粘度調節のために水溶性高分子などの増粘剤を添加したり、最終的にシート状物とする場合、その填料としてのタルク等の無機粉体を添加することもできる。一方、

(B)成分であるパルプ繊維を、場合により叩解したのち、(C)成分の水溶性バインダーとともに前記の繊維分散液の中へ加え、十分に均質になるようにかきませる。次に、このものを、溜漬法や流漬法などの手漬き法、あるいは長網抄紙機、丸網抄紙機、短網抄紙機などを用いる機械漉き法により抄造し、乾燥処理することにより、所望の抄製体が得られる。

【0023】このようにして得られる抄製体は、特に水硬性無機材料用補強繊維材として好適に用いられる。この水硬性無機材料用補強繊維材を少なくとも水硬性無機材料及び水と混練し硬化させることにより繊維強化硬化体を製造することができる。本発明の分散性繊維材は、単独で用いても、良好な繊維強化硬化体を製造することができるが、従来から使用されている、シリカフューム、増粘剤等の分散助剤と併用することも可能であ

る。

【0024】水硬性無機材料としては、建築及び土木分野などにおいて使用される無機系の各種水硬性材料が用いられ、このようなものとしては、例えばポルトランドセメント、高炉セメント、アルミナセメント、ケイ酸カルシウム、セッコウ、アルミニ酸カルシウム、水硬性石灰などが挙げられ、これらは適宜1種又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0025】本発明の硬化体の製造法においては、特に生コンクリートや生モルタルなどのセメント混合物を用いるのが好ましい。セメント混合物は、セメント、骨材、水、必要に応じ種々の混和材（剤）などを含有する。骨材については特に制限はないが、例えばケイ砂などの砂、れき、碎石、シリカ系粉末、シラス、シラスバルーン、バーライト、軽石、ケイソウ土、スラグ、石炭灰、カオリン、ペントナイト、ガラス片などが用いられる。また、混和材（剤）としては、流動化剤、A E剤、A E減水剤、高性能A E減水剤、硬化促進剤、凝結遅延剤、分離低減剤、防錆剤、膨張剤、ポリマー混和剤、収縮低減剤、着色剤、補強材などが挙げられる。

【0026】セメント混合物の各成分の含有割合については、通常用いられる割合でよく、セメントに対して、500重量%を超えない、好ましくは300重量%を超えない骨材、20～100重量%、好ましくは30～70重量%の水が用いられる。

【0027】前記繊維強化硬化体の製造時における水硬性無機材料用補強繊維材の配合割合は、水硬性無機材料の種類やそれと水との割合、使用目的などにより様々であるが、通常、これらを含有する混練物全量に対し、1～15重量%、好ましくは1～5重量%の範囲で選ばれる。この割合が少なすぎると所期の効果が十分發揮されないし、また、多すぎると繊維の分散が困難となり補強効果が頭打ちとなる傾向がみられる。特に、セメント混合物に配合する場合には、この割合は、混練物全量に対し、1～7重量%、好ましくは1～5重量%の範囲で選ばれる。

【0028】

【発明の効果】本発明の分散性繊維シートは、水中において短時間で分解し、繊維成分を水中に均質に分散させうるので、例えばマトリックス材料用の補強繊維の補給材、さらには導電性材料やフィルターなどのように、繊維が均質に分散した状態を必要とする場合の機能繊維の補給材などとして好適に用いられる。その際、パルプ繊維が補強繊維と絡み付き、繊維とマトリックスとを分

離にくくするとともに、パルプ繊維の親水性により、繊維とマトリックスとの付着性を向上させる。

【0029】さらに、水分散性繊維シートに繊維分散剤を含有させるとその作用により、短時間で繊維成分を均質に分散させうる。特に、この水分散性繊維シートを水硬性無機材料用補強繊維材として、水硬性無機材料を含有する水性混合系に配合して用いると、短時間で解織、分解し、繊維成分を該水性混合系に均質に分散させうる。また、繊維分散剤として、界面活性剤を用いた場合には、乾燥後も該界面活性剤が繊維表面に付着したまま残り、繊維表面が親水化されているため、マトリックスの繊維間への浸透が促進され、付着力はさらに向上する。また、本発明方法によれば、補強繊維材を作業能率よく配合することができ、しかも混練時に短時間で解織、分解し、繊維成分を均質に分散させうるので、繊維が均質に分散された繊維強化硬化体を簡単に効率よく製造しうる。

【0030】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～10、比較例1～4

表1に示す各成分を水中で混合分散させ、TAPP I試験用角型シートマシンで抄造した。比較例1及び比較例4の組成のものは抄造できなかった。ここで成分(A)として用いた繊維の性状を表2に示す。

【0031】このようにして得られた坪量80g/m²のシート状の抄造体について、次に示す方法でその性能を評価した。結果を表3に示す。

30 〈乾燥引張り強度〉得られた抄造体を、幅25mm、長さ250mmの短冊状に裁断し、テンション（東洋ボールドウイン社製：RPM-100）を用い、引張り速度200mm/min、試験片つかみ間隔200mmの条件下、破断時の強度を測定した。

【0032】〈分散性〉実施例1～9及び比較例2～3の抄造体については、これを20×20mmに裁断し、それを、200mlのビーカー中の水100mlがスターラーで1700rpmにかきませられている攪拌液中に投入して、シートの原型をとどめなくなるまでの時間と計測した。また、実施例10の抄造体については、水に代えてNaOH水溶液(pH13.0)を用いた以外は実施例1と同様にして試験を行った。

【0033】

【表1】

	成分A*1	成分B*2	成 分 C *3	比率A/B/C
実施例 1	CF	NBKP	PVA	30/60/10
実施例 2	CF	NBKP	PVA	50/40/10
実施例 3	CF	NBKP	PVA	80/10/10
実施例 4	CF	NBKP	PVA	85/10/5
実施例 5	CF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	85/10/5
実施例 6	CF	LBKP	PVA/CMC-H=1/1	85/10/5
実施例 7	CF	NBKP	CMC-Na	80/10/10
実施例 8	GF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	85/10/5
実施例 9	VF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	80/10/10
実施例 10	CF	NBKP	CMC-H	80/10/10
比較例 1	CF	NBKP	PVA	96/3/1
比較例 2	CF	NBKP	PVA	60/10/30
比較例 3	CF	NBKP	合成ゴム	80/10/10
比較例 4	CF	NBKP	-	85/15/0

【0034】*1 CF : 炭素繊維、GF : ガラス繊維、VF : ビニロン繊維

*2 NBKP : 針葉樹晒硫酸塩バルブ、LBKP : 広葉樹晒硫酸塩バルブ

*3 PVA : 繊維状ポリビニルアルコール(ニチビ社製、けん化度96モル%、分子量1150)、CMC - *

* H : 繊維状酸型カルボキシメチルセルロース(ニチリン化学社製、CDS = 0.4)、CMC-Na : 繊維状カルボキシメチルセルロース(ニチリン化学社製)

【0035】

【表2】

	繊維長 (mm)	繊維径 (μm)	比重 (g/cm³)	引張強度 (kgf/mm²)	引張弾性率 (kgf/mm²)	伸度 (%)
炭素繊維	6	18.5	1.65	78	3800	2.0
ビニロン繊維	6	14.2	1.30	150	3700	7.2
ガラス繊維	6	20.2	2.78	250	7000	-

【0036】

【表3】

	乾燥引張り強度	水分散性	
		時間(s)	評価
実施例 1	260.5	22.3	O
実施例 2	203.5	17.1	O
実施例 3	149.6	13.6	O
実施例 4	98.7	10.4	O
実施例 5	102.3	10.2	O
実施例 6	103.1	10.6	O
実施例 7	100.1	10.5	O
実施例 8	116.7	11.8	O
実施例 9	111.8	10.9	O
実施例 10	106.1	11.2	O
比較例 2	723.8	120.5	X
比較例 3	113.6	60.8	X

【0037】これより、各実施例の抄造体は短時間で水に分散する水分散性繊維シートであるのに対し、比較例の抄造体は水に分散するのである程度の時間がかかることが分る。

【0038】さらに、得られた抄造体を補強繊維材として使用し、各成分を以下の配合割合で2分間攪拌してモルタルを作製した。

普通ポルトランドセメント: 2000 g

水 : 800 g

川砂(君津産) : 1000 g

補強繊維材 : 60 g

混和剤(減水剤) : 0.3重量% (対セメント)

30 【0039】このモルタルを4cm×4cm×16cmの型枠に充填し、温度20°C、湿度80%で24時間養生後脱型し、水中にて6日間養生して繊維補強硬化体を製造した。このようにして得られた硬化体について、曲げ強度及び破断歪を測定するとともに、その破断面の顕微鏡写真から0.1mmメッシュ中の繊維本数を数え、式(I)で得られる分散係数β

【0040】

【数1】

$$\beta = e^{-\phi(x)}$$

40 【0041】ここで、

【0042】

【数2】

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \mu)^2}{n}} / \mu$$

【0043】[μ: 試料中に含まれる繊維本数の平均値、n: 試料数(225)、X_i: 各試料中に含まれる繊維本数] にて繊維の分散性を定量化した。その結果

50 繊維本数] } にて繊維の分散性を定量化した。その結果

を表4に示す。

[0044]

* [表4]

*

	補強繊維	分散度	曲げ強度(kgf/cm²)	破断歪(%)
実施例1	CF	0.64	73.3	1.29
実施例2	CF	0.69	75.8	1.34
実施例3	CF	0.73	80.9	1.48
実施例4	CF	0.74	83.1	1.50
実施例5	CF	0.73	82.8	1.47
実施例6	CF	0.72	82.7	1.51
実施例7	CF	0.71	81.3	1.52
実施例8	GF	0.76	172.1	3.98
実施例9	VF	0.77	109.2	5.06
実施例10	CF	0.71	81.6	1.59
比較例2	CF	0.30	53.1	0.76
比較例3	CF	0.27	42.3	0.88

[0045] 実施例11~17、比較例5~8

表5に示す各成分を水中で混合分散させ、実施例1と同じ様にして抄造体を作成した。比較例5及び比較例8の組成のものは抄造できなかった。ここで成分(A)として用いた繊維の性状は前記表2のものと同じである。このようにして得られた坪量80g/m²の抄造体を補強織維材として用い、実施例1と同様にしてモルタルを作製し、評価した。その結果を表6に示す。

* [0046] 比較例9~11

表5中の実施例13、15、16で成分(A)として用いた繊維をそのまま投入し、実施例1と同様にしてモルタルを作製し、各物性を求めた。その結果を表6に示す。

[0047]

[表5]

*

	成分A	成分B	成分C	成分D*	比率A/B/C/D
実施例11	CF	NBKP	PVA	使用	29/60/10/1
実施例12	CF	NBKP	PVA	使用	84/10/ 5/1
実施例13	CF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	使用	84/10/ 5/1
実施例14	CF	LBKP	PVA/CMC-H=1/1	使用	84/10/ 5/1
実施例15	GF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	-	85/10/ 5/0
実施例16	VF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	使用	79/10/10/1
実施例17	CF	NBKP	CMC-H	使用	79/10/10/1
比較例5	CF	NBKP	PVA	使用	95/ 3/ 1/1
比較例6	CF	NBKP	PVA	使用	59/10/30/1
比較例7	CF	NBKP	合成ゴム	使用	79/10/10/1
比較例8	CF	NBKP	-	使用	84/15/ 0/1

[0048] *4 成分D:ステアリルアルコール(E
O)。

[0049]

[表6]

13

	補強繊維	分散度	曲げ強度(kgf/cm ²)	破断歪(%)
実施例11	C F	0.79	86.3	1.51
実施例12	C F	0.87	90.6	1.72
実施例13	C F	0.87	92.7	1.65
実施例14	C F	0.85	91.8	1.63
実施例15	G F	0.80	184.6	4.31
実施例16	V F	0.84	115.4	5.83
実施例17	C F	0.82	89.5	1.56
比較例6	C F	0.15	44.6	0.61
比較例7	C F	0.26	47.9	0.69
比較例9	C F	0.36	56.1	0.82
比較例10	G F	0.39	107.2	2.09
比較例11	V F	0.35	76.9	2.93

14

【0050】実施例18～34、比較例12
表7に示す各成分を用い、さらに(A)成分として表8に示す性状のものを用いた以外は実施例1と同様にして繊維補強硬化体を作製し、各物性を求めた。その結果を表9に示す。

【0051】比較例13、14

* 補強繊維材として、実施例18及び実施例32でそれぞれ用いた各成分(A)をそのまま用いた以外はそれぞれ実施例18及び実施例32と同様にして繊維補強硬化体を作製し、各物性を求めた。その結果を表9に示す。

*20 【表7】

	成分A	成分B	成分C	成分D	HLB	比率A/B/C/D
実施例18	ピッヂ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₁₀	4.5	84/10/ 5/1
実施例19	ピッヂ	N B K P	PVA	オクタノール(EO) ₂₀	10.6	84/10/ 5/1
実施例20	ピッヂ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₂₀	13.0	58/10/30/2
実施例21	ピッヂ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₂₀	13.0	15/75/ 9/1
実施例22	ピッヂ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₂₀	13.0	30/60/ 5/5
実施例23	ピッヂ	N B K P	PVA	ラウリルアルコール(EO) ₂₀	14.9	84/10/ 5/1
実施例24	ピッヂ	N B K P	PVA	ベヘニルアルコール(EO) ₂₀	12.1	84/10/ 5/1
実施例25	ピッヂ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₁₀	8.8	84/10/ 5/1
実施例26	ピッヂ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₁₅	16.8	84/10/ 5/1
実施例27	ピッヂ	N B K P	PVA	ステアリン酸(EO) ₂₀	13.2	85/ 9/ 5/1
実施例28	ピッヂ	N B K P	PVA	セチルミゾ(EO) ₂₅	14.6	84/10/ 5/1
実施例29	ピッヂ	N B K P	PVA	オレオラミド(EO) ₂₀	13.2	84/10/ 5/1
実施例30	ピッヂ	N B K P	CMC-H	ステアリン酸(EO) ₂₀	13.2	85/ 9/ 5/1
実施例31	ピッヂ	L B K P	PVA	ステアリン酸(EO) ₂₀	13.2	85/ 9/ 5/1
実施例32	PAN	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₂₀	13.0	84/10/ 5/1
実施例33	ピッヂ	N B K P	PVA	-		85/10/ 5/0
実施例34	PAN	N B K P	PVA	-		85/10/ 5/0
比較例12	ピッヂ	N B K P	合成ゴム	ステアリルアルコール(EO) ₂₀	13.0	84/10/ 5/1

【0053】

※※【表8】

	繊維長 (mm)	繊維径 (μm)	比重 (g/cm ³)	引張強度 (kgf/mm ²)	引張弾性率 (kgf/mm ²)	伸度 (%)
ピッヂ系	3	18.0	1.65	78	3800	2.0
PAN系	3	7.0	1.77	350	24000	1.5

【0054】

50 【表9】

	炭素繊維	分散度	曲げ強度(kgf/cm ²)	破断歪(%)
実施例18	ピッチ	0.79	88.3	1.49
実施例19	ピッチ	0.77	87.1	1.48
実施例20	ピッチ	0.73	83.6	1.38
実施例21	ピッチ	0.70	79.0	1.28
実施例22	ピッチ	0.71	79.5	1.30
実施例23	ピッチ	0.86	90.5	1.70
実施例24	ピッチ	0.85	90.7	1.66
実施例25	ピッチ	0.81	88.7	1.61
実施例26	ピッチ	0.77	89.4	1.54
実施例27	ピッチ	0.88	93.0	1.70
実施例28	ピッチ	0.85	90.0	1.69
実施例29	ピッチ	0.84	89.2	1.64
実施例30	ピッチ	0.87	93.1	1.69
実施例31	ピッチ	0.88	92.9	1.70
実施例32	PAN	0.85	211.6	1.53
実施例33	ピッチ	0.63	70.1	1.15
実施例34	PAN	0.61	138.3	1.11
比較例12	ピッチ	0.26	47.9	0.69
比較例13	ピッチ	0.36	56.1	0.82
比較例14	PAN	0.33	56.5	0.80

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-341093

(43)公開日 平成6年(1994)12月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
D 21 H 13/36				
C 04 B 14/38	Z			
16/02	A			
	7199-3B	D 21 H 5/ 18		A

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-273401	(71)出願人 000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日 平成5年(1993)11月1日	(72)発明者 細田 高明 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
(31)優先権主張番号 特願平5-83873	(72)発明者 谷沢 由紀子 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
(32)優先日 平5(1993)3月19日	(72)発明者 山田 順一 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
(33)優先権主張国 日本 (JP)	(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)
(31)優先権主張番号 特願平5-105909	
(32)優先日 平5(1993)4月9日	
(33)優先権主張国 日本 (JP)	

(54)【発明の名称】 水分散性繊維シート、水硬性無機材料用補強繊維材及びそれを用いた繊維強化硬化体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 (A) 補強繊維、(B) パルプ繊維及び(C) 水溶性バインダーの抄製体から成る水分散性繊維シート又は水硬性無機材料用補強繊維材。これらにはさらに(D) 繊維分散剤を含有させうる。各成分の好適な配合比は、(A) 成分20~93重量%、(B) 成分5~80重量%及び(C) 成分2~25重量%であるか、あるいは(A) 成分20~93重量%、(B) 成分4.99~80重量%、(C) 成分1.99~25重量%及び(D) 成分0.01~10重量%である。好適な繊維分散剤はHLB5~25の界面活性剤である。水硬性無機材料用補強繊維材を水硬性無機材料及び水と混練し硬化させて繊維強化硬化体が得られる。

【効果】 上記シートは、水中で短時間で分解し、繊維成分を水中に均質に分散させうるので、マトリックス材料用の補強繊維の補給材、さらには導電性材料やフィルターなどの機能繊維の補給材として好適。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 補強繊維、(B) パルプ繊維及び(C) 水溶性バインダーの抄製体から成る水分散性繊維シート。

【請求項2】 (D) 繊維分散剤を含有させた請求項1記載の水分散性繊維シート。

【請求項3】 (A) 補強繊維、(B) パルプ繊維及び(C) 水溶性バインダーの抄製体から成る水硬性無機材料用補強繊維材。

【請求項4】 (D) 繊維分散剤を含有させた請求項1記載の水硬性無機材料用補強繊維材。

【請求項5】 (A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分の合計重量に基づき、(A) 成分20~93重量%、(B) 成分5~80重量%及び(C) 成分2~25重量%である請求項1記載の水分散性繊維シート。

【請求項6】 (A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分の合計重量に基づき、(A) 成分20~93重量%、(B) 成分5~80重量%及び(C) 成分2~25重量%である請求項3記載の水硬性無機材料用補強繊維材。

【請求項7】 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分の合計重量に基づき、(A) 成分20~93重量%、(B) 成分4.99~80重量%、(C) 成分1.99~25重量%及び(D) 成分0.01~10重量%である請求項2記載の水分散性繊維シート。

【請求項8】 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分の合計重量に基づき、(A) 成分20~93重量%、(B) 成分4.99~80重量%、(C) 成分1.99~25重量%及び(D) 成分0.01~10重量%である請求項4記載の水硬性無機材料用補強繊維材。

【請求項9】 繊維分散剤がHLB5~25の界面活性剤である請求項2又は7記載の水分散性繊維シート。

【請求項10】 繊維分散剤がHLB5~25の界面活性剤である請求項4又は8記載の水硬性無機材料用補強繊維材。

【請求項11】 請求項3、4、6、8及び10のいずれかに記載の水硬性無機材料用補強繊維材を少なくとも水硬性無機材料及び水と混練し硬化させることを特徴とする繊維強化硬化体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水中に入れると短時間で解纏し、その構成繊維を均質に水中に分散させることができ、例えばマトリックス材料用の補強繊維の補給材、粉体状の各種薬剤を水系材料に投入する際の包装材、さらには導電性材料やフィルターなどのように、繊維が均質に分散した状態を必要とする場合の該繊維の補給材などとして好適に用いられる、新規な水分散性繊維シート、水硬性無機材料用補強繊維材及びそれを用いた繊維強化硬化体の製造方法に関するものである。

2

【0002】

【従来の技術】 ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維、各種ウイスカーやなどの無機質繊維は、補強材としてプラスチックス、ゴム、金属セメントなどのマトリックス材に補強又は性能向上のために配合されている。また、パルプ繊維、麻、カポック繊維、禾本科植物繊維などの有機質繊維はプラスチック樹脂との複合材料の成分として用いられている。

【0003】 これらは、通常、マトリックスを構成する原料とともにかきまぜ又は混練したのち、成形されている。しかしながら、これらの繊維を使用する際に共通する問題点として、(1) マトリックス材料特に水硬性無機材料中へ添加混合する際に、繊維が均等に分散しにくく、さらに均質な分散を得るために強度のかくはんを行うと、繊維が切断されたり、ファイバーボールと呼ばれる繊維の塊ができるなどの不都合を生じる、(2) 繊維とマトリックスとの付着性が弱い、という2点が挙げられ、そのため、十分な補強効果が得られない。

【0004】 このような問題を解決するために、例えば界面活性剤を繊維表面へ付着させる方法(特開平4-21556号公報)、丸みをもたない無機充填材を配合する方法(特開昭58-181761号公報)、繊維をシランカップリング剤で処理したのち、活性剤を付着させる方法(特開平3-150241号公報)、フィブリル化された繊維を配合する方法(特開昭52-49235号公報)、あらかじめ集束された繊維を用いる方法(特開平4-65338号公報)などが提案されているが、これらの方針においては、前記2点の問題を同時に解決できなかったり、経済的に実用化が困難であるなどの問題点がある。

【0005】 他方、配合時の各成分の秤量の手間を省き、しかも各成分の分散を容易にするために、あらかじめ、添加する成分をすべて含む配合用材料を作成しておき、これをマトリックス中に一括投入する方法も行われている。

【0006】 例えば、炭素繊維と骨材とバインダーとを所定の割合で混練したものを、乾燥したセメントモルタル用配合材料(特開昭62-3055号公報)、炭素繊維と水溶性高分子バインダーとをフエルト状に成形し、必要量を切断してセメントモルタルに加えて炭素繊維補強セメントを製造する方法(特開平1-308858号公報)などが知られている。

【0007】 また別に、無機系又は有機系繊維を他の材料と混合して抄製し、複合シートとすることも行われており、例えば、金属短繊維、無機短繊維及び有機短繊維の中から選ばれた少なくとも2種の繊維とマイクロフィブリル化したセルロース繊維との混合物を抄紙した、プラスチックに補強性、電気絶縁性、熱伝導性及び耐熱性を与える基材として有用な複合ペーパー(特開昭60-88199号公報)、無機繊維とフィブリル化した有機繊

50

維とを抄紙したプラスチックス、セラミックス、金属の強化用シート（特開昭62-191595号公報）、直径0.01~4μm、アスペクト比2~100,000の炭素質繊維とパルプを含有する炭素質繊維含有紙（特開昭63-288298号公報）、微小繊維状セルロースと活性炭素繊維とを含有するシートから成るフィルター（特開平3-167390号公報）、製紙用繊維と非水溶性カルボキシメチルセルロースとを含むシートにアルカリ可溶性重合体とを一体化し、使用済みのときに容易に崩壊させうる包装紙（特開平4-174792号公報）などが提案されている。

【0008】しかしながら、これらの配合用材料はいずれも繊維供給源としては不適当であり、これまで水中に投入したときに、容易に解纏し、均一に分散してマトリックスと緊密に混合し、良好な繊維供給源となる水分散性繊維材は知られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特にプラスチックス、セラミックス、セメントなどのマトリックス材料の補強用繊維供給源として使用したときに、容易に水中に分散し、かつマトリックス材料との間で良好な親和性を示す、水分散性繊維材を提供することを目的としてなされたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水性媒質中に投入したときに、容易に解纏して均一に分散し、これをマトリックス材料と混合して成形すると、マトリックスと強固に結合した均質な繊維含有成形体を与える、水分散性繊維材を開発するために鋭意研究を重ねた結果、補強繊維、パルプ繊維、水溶性バインダー及び場合により用いられる繊維分散材の混合物を抄造して得た抄製体を用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】すなわち、本発明は、（A）補強繊維、（B）パルプ繊維及び（C）水溶性バインダーの抄製体からなる水分散性繊維シート、あるいはこれに（D）繊維分散剤を含有させた水分散性繊維シートを提供するものである。

【0012】本発明において（A）成分として用いられる補強繊維については特に制限はなく、これまでプラスチックス、セラミックス、コンクリートなどのマトリックス材の補強用として慣用されているものの中から、使用目的等に応じ適宜選ばれ、好ましくは従来公知の補強用短繊維の中から任意のものを用いることができる。このような補強繊維としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ酢酸ビニル、ポリアミド、ポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化エチレンなどの有機質繊維、ガラス、炭素、アスベスト、ポロン、アルミナ、炭化ケイ素などのセラミック繊維、スチー

ル、ステンレススチール、アルミニウムなどの金属などの無機質繊維が挙げられ、これらの中でも特に炭素繊維が好ましい。これらは1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0013】（A）成分の補強繊維として短繊維のものを用いる場合、通常繊維長1~50mm、直径2~25μm、好ましくは繊維長3~30mm、直径5~20μmのものが好適である。該繊維長が1mm未満では抄製時に金網等の目を通過してロスが多くなるし、50mmを超えると水に分散させる際に分散性が悪くなる傾向がみられる。また、繊維直径が2μm未満では抄製時に金網等の目を通過してロスが多くなるし、25μmを超えると抄製時に金網等のネットからの剥離性が悪くなる傾向がみられる。

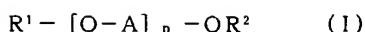
【0014】また、（B）成分として用いられるパルプ繊維については特に制限はなく、例えば製紙原料として用いられているマツ、スギ、ヒノキ、モミ、ツガなどの針葉樹材やブナ、カバ、ナラ、センなどの広葉樹材を原料とした機械パルプ、ケミグラウンドパルプ、セミケミカルパルプ、化学パルプや麻類、ミツマタ、コウゾ、ガシビなどを原料とした非木材パルプのほか、再製紙用の故紙パルプ、合成パルプなどが用いられ、中でも製紙用パルプ繊維が好ましい。これらは1種用いてよいし、2種以上組み合わせて用いてよい。

【0015】この（B）成分は、水中における解纏を促進するため及びマトリックス中で補強繊維と絡み合ってマトリックスから分離しにくく、かつ親水性を利用してマトリックスと補強繊維との付着性を向上させるために用いられる。

【0016】また、（C）成分の水溶性バインダーとしては、例えばデンプン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられ、各種形状のものが用いられ、中でも繊維状のものが好ましい。さらにはその用途により、通常の水中では溶解せず、アルカリ水中でのみ溶解する酸型のカルボキシメチルセルロース（カルボキシル基置換度：DS=0.2~1.5）などのアルカリ水溶性バインダーを用いることもできる。これらは1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0017】また、本発明の水分散性繊維シートには、さらに各繊維の解纏、分散化を一層良好にするために（D）繊維分散剤を含有させることもできる。この（D）成分の繊維分散剤としては、例えば繊維表面に吸着することにより、表面を親水性にするノニオン性、アニオン性、カチオン性などの界面活性剤、繊維間に侵入し、ボールベアリング効果などによって繊維を分散させるシリカフューム、タルク、ケイ砂などの微粉末などが挙げられ、これらの中でも、HLB（川上氏の算出法による）が5~25、好ましくは8~20の界面活性剤が好適で、とりわけノニオン界面活性剤、特に一般式

(I)



〔式中の R^1 は R^3-CO- 、 $R^3-CO-N-$ 、 R^3 、 R^3-NH- 又は R^3-S- (ここで、 R^3 は $C_{10} \sim C_{28}$ の脂肪族炭化水素基)、 R^2 は水素原子又は低級アルキル基であり、 A は $C_2 \sim C_4$ のアルキレン基であって、 1種又は 2種以上のものであり、 n は 5～50 の整数である〕で表わされるものが好ましい。

【0018】界面活性剤のHLB値が5以下では、纖維表面を親水化しにくいし、また25を超えると纖維への吸着能が低下する。一般式(1)のノニオン界面活性剤において、 R^3 の炭素数10～28の脂肪族炭化水素基としては直鎖または分岐を有する飽和または不飽和のものが挙げられ、これらのうち、炭素数14～24のものが好ましい。炭素数が10より小さいもの、または28より大きいものは纖維表面を親水性にしにくく、分散性に劣る。また、 n は 10～30 の範囲にあるのが望ましく、5未満では纖維表面を親水化しにくいし、また50を超えると纖維表面に十分吸着しない。また、 A の $C_2 \sim C_4$ のアルキレン基が2種以上である場合は、例えばブロック付加によるものでも、ランダム付加によるものでも性能は変わらない。

【0019】一般式(1)で示されるノニオン界面活性剤の具体例としては、

(i) アルコール系：ステアリルアルコール、オレイルアルコール、セチルアルコール、およびオキソ法、チーグラー法等によって合成されたアルコール等のアルキレンオキサイド付加物

(ii) 脂肪酸系：パルミチン酸、ミリスチン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、牛脂脂肪酸等の天然および合成脂肪酸のアルキレンオキサイド付加物

(iii) 脂肪酸エステル系：オレイン酸メチルエステル、リグノセリン酸エチルエステル、大豆油脂肪酸のメチルエステル等のアルキレンオキサイド付加物

(iv) アミン系：セチルアミン、ステアリルアミン、ミリスチルアミン等のアルキレンオキサイド付加物

(v) アミド系：硬化牛脂脂肪酸アミド、オレオアミド、アラキドアミド等のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。これら纖維分散剤は1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。纖維分散剤は、(A)～(C)成分を抄製体にする際に添加してもよいし、抄製体に添加し付着させることもできるが、通常は抄造時に添加される。

【0020】本発明の纖維材における前記各成分の含有量については、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び場合により用いられる(D)成分の合計重量に基づき、(A)、(B)及び(C)の三成分系の場合には、(A)成分が20～93重量%、好ましくは50～90重量%、(B)成分が5～80重量%、好ましくは7～30重量%及び(C)成分が2～25重量%、好ましく

は3～20重量%の範囲にあるのが望ましく、またこれら三成分にさらに(D)成分を加えた四成分系の場合には、(A)成分が20～93重量%、好ましくは50～90重量%、(B)成分が4.99～80重量%、好ましくは7～30重量%及び(C)成分が1.99～25重量%、好ましくは3～20重量%、(D)成分が0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%の範囲にあるのが望ましい。いずれの場合も、(A)成分の含有量が少なすぎると補強材料としての効果が少ないし、多すぎても抄製体特にシート状物が得られにくい。また、(B)成分の含有量が少なすぎると纖維の絡み合いが少なく、抄製体特にシート状物が得られにくいし、多すぎても得られた抄製体特にシート状物の水分散性が低下する。さらに、(C)成分の含有量が少なすぎると十分な結合力が得られないし、多すぎても得られた抄製体特にシート状物の水分散性が低下する。四成分系においては、(D)成分の含有量が0.01重量%未満では纖維の分散性が十分ではないし、10重量%を超えると使用量に見合う分散効果の向上が得られず、むしろ経済的に不利となる。

【0021】本発明の水分散性纖維シートの坪量は、通常10～250g/m²、好ましくは20～200g/m²、より好ましくは40～180g/m²の範囲で選ばれる。この量が250g/m²を超えると水分散性が低下する傾向があり、一方、10g/m²未満では所望の強度を得るために大サイズの水分散性纖維シートの添加が必要となり作業効率が低下する。

【0022】このような抄製体は、例えば次のようにして作成することができる。すなわち、まず(A)成分の炭素纖維を、水性媒体中において、好ましくは(D)成分の纖維分散剤を併用し、解纖分散させる。このようにして調製された纖維分散液には、さらに所望に応じ、粘度調節のために水溶性高分子などの増粘剤を添加したり、最終的にシート状物とする場合、その填料としてのタルク等の無機粉体を添加することもできる。一方、(B)成分であるパルプ纖維を、場合により叩解したのち、(C)成分の水溶性パインダーとともに前記の纖維分散液の中へ加え、十分に均質になるようにかきませる。次に、このものを、溜漉法や流漉法などの手漉き法、あるいは長網抄紙機、丸網抄紙機、短網抄紙機などを用いる機械漉き法により抄造し、乾燥処理することにより、所望の抄製体が得られる。

【0023】このようにして得られる抄製体は、特に水硬性無機材料用補強纖維材として好適に用いられる。この水硬性無機材料用補強纖維材を少なくとも水硬性無機材料及び水と混練し硬化させることにより纖維強化硬化体を製造することができる。本発明の水分散性纖維材は、単独で用いても、良好な纖維強化硬化体を製造することができるが、従来から使用されている、シリカフューム、増粘剤等の分散助剤と併用することも可能であ

る。

【0024】水硬性無機材料としては、建築及び土木分野などにおいて使用される無機系の各種水硬性材料が用いられ、このようなものとしては、例えばポルトランドセメント、高炉セメント、アルミナセメント、ケイ酸カルシウム、セッコウ、アルミニ酸カルシウム、水硬性石灰などが挙げられ、これらは適宜1種又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0025】本発明の硬化体の製造法においては、特に生コンクリートや生モルタルなどのセメント混合物を用いるのが好ましい。セメント混合物は、セメント、骨材、水、必要に応じ種々の混和材(剤)などを含有する。骨材については特に制限はないが、例えばケイ砂などの砂、れき、碎石、シリカ系粉末、シラス、シラスバルーン、パーライト、軽石、ケイソウ土、スラグ、石炭灰、カオリソ、ペントナイト、ガラス片などが用いられる。また、混和材(剤)としては、流動化剤、AE剤、AE減水剤、高性能AE減水剤、硬化促進剤、凝結遅延剤、分離低減剤、防錆剤、膨張剤、ポリマー混和剤、収縮低減剤、着色剤、補強材などが挙げられる。

【0026】セメント混合物の各成分の含有割合については、通常用いられる割合でよく、セメントに対して、500重量%を超えない、好ましくは300重量%を超えない骨材、20~100重量%、好ましくは30~70重量%の水が用いられる。

【0027】前記繊維強化硬化体の製造時における水硬性無機材料用補強繊維材の配合割合は、水硬性無機材料の種類やそれと水との割合、使用目的などにより様々であるが、通常、これらを含有する混練物全量に対し、1~15重量%、好ましくは1~5重量%の範囲で選ばれる。この割合が少なすぎると所期の効果が十分發揮されないし、また、多すぎると繊維の分散が困難となり補強効果が頭打ちとなる傾向がみられる。特に、セメント混合物に配合する場合には、この割合は、混練物全量に対し、1~7重量%、好ましくは1~5重量%の範囲で選ばれる。

【0028】

【発明の効果】本発明の水分散性繊維シートは、水中において短時間で分解し、繊維成分を水中に均質に分散させうるので、例えばマトリックス材料用の補強繊維の補給材、さらには導電性材料やフィルターなどのように、繊維が均質に分散した状態を必要とする場合の機能繊維の補給材などとして好適に用いられる。その際、パルプ繊維が補強繊維と絡み付き、繊維とマトリックスとを分

離しにくくするとともに、パルプ繊維の親水性により、繊維とマトリックスとの付着性を向上させる。

【0029】さらに、水分散性繊維シートに繊維分散剤を含有させるとその作用により、短時間で繊維成分を均質に分散させうる。特に、この水分散性繊維シートを水硬性無機材料用補強繊維材として、水硬性無機材料を含有する水性混合系に配合して用いると、短時間で解纏、分解し、繊維成分を該水性混合系に均質に分散させうる。また、繊維分散剤として、界面活性剤を用いた場合には、乾燥後も該界面活性剤が繊維表面に付着したまま残り、繊維表面が親水化されているため、マトリックスの繊維間への浸透が促進され、付着力はさらに向上する。また、本発明方法によれば、補強繊維材を作業能率よく配合することができ、しかも混練時に短時間で解纏、分解し、繊維成分を均質に分散させうるので、繊維が均質に分散された繊維強化硬化体を簡単に効率よく製造しうる。

【0030】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1~10、比較例1~4

表1に示す各成分を水中で混合分散させ、TAPP I試験用角型シートマシンで抄造した。比較例1及び比較例4の組成のものは抄造できなかった。ここで成分(A)として用いた繊維の性状を表2に示す。

【0031】このようにして得られた坪量80g/m²のシート状の抄造体について、次に示す方法でその性能を評価した。結果を表3に示す。

〈乾燥引張り強度〉得られた抄造体を、幅25mm、長さ250mmの短冊状に裁断し、テンション(東洋ボーラードワイン社製: R P M - 100)を用い、引張り速度200mm/分、試験片つかみ間隔200mmの条件下で、破断時の強度を測定した。

【0032】〈分散性〉実施例1~9及び比較例2~3の抄造体については、これを20×20mmに裁断し、それを、200mlのビーカー中の水100mlがスターラーで1700rpmにかけられていたり液中に投入して、シートの原型をとどめなくなるまでの時間を計測した。また、実施例10の抄造体については、水に代えてNaOH水溶液(pH13.0)を用いた以外は実施例1と同様にして試験を行った。

【0033】

【表1】

	成分A*1	成分B*2	成 分 C *3	比率A/B/C
実施例 1	CF	NBKP	PVA	30/60/10
実施例 2	CF	NBKP	PVA	50/40/10
実施例 3	CF	NBKP	PVA	80/10/10
実施例 4	CF	NBKP	PVA	85/10/5
実施例 5	CF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	85/10/5
実施例 6	CF	LBKP	PVA/CMC-H=1/1	85/10/5
実施例 7	CF	NBKP	CMC-Na	80/10/10
実施例 8	GF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	85/10/5
実施例 9	VF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	80/10/10
実施例 10	CF	NBKP	CMC-H	80/10/10
比較例 1	CF	NBKP	PVA	96/3/1
比較例 2	CF	NBKP	PVA	60/10/30
比較例 3	CF	NBKP	合成ゴム	80/10/10
比較例 4	CF	NBKP	-	85/15/0

【0034】*1 CF : 炭素繊維、GF : ガラス繊維、VF : ビニロン繊維

*2 NBKP : 鈎葉樹晒硫酸塩パルプ、LBKP : 広葉樹晒硫酸塩パルプ

*3 PVA : 繊維状ポリビニルアルコール (ニチビ社製、けん化度96モル%、分子量1150)、CMC - *

*H : 繊維状酸型カルボキシメチルセルロース (ニチリン化学社製、CDS=0.4)、CMC-Na : 繊維状カルボキシメチルセルロース (ニチリン化学社製)

【0035】

【表2】

	纖維長 (mm)	纖維径 (μm)	比重 (g/cm³)	引張強度 (kgf/mm²)	引張弾性率 (kgf/mm²)	伸度 (%)
炭素繊維	6	18.5	1.65	78	3800	2.0
ビニロン繊維	6	14.2	1.30	150	3700	7.2
ガラス繊維	6	20.2	2.78	250	7000	-

【0036】

【表3】

	水分散性		
	乾燥引張り強度	時間(s)	評価
実施例 1	260.5	22.3	○
実施例 2	203.5	17.1	○
実施例 3	149.6	13.6	○
実施例 4	98.7	10.4	○
実施例 5	102.3	10.2	○
実施例 6	103.1	10.6	○
実施例 7	100.1	10.5	○
実施例 8	116.7	11.8	○
実施例 9	111.8	10.9	○
実施例 10	106.1	11.2	○
比較例 2	723.8	120.5	×
比較例 3	113.6	60.8	×

【0037】これより、各実施例の抄造体は短時間で水に分散する水分散性繊維シートであるのに対し、比較例の抄造体は水に分散するのにある程度の時間がかかることが分る。

【0038】さらに、得られた抄造体を補強繊維材として使用し、各成分を以下の配合割合で2分間攪拌してモルタルを作製した。

普通ポルトランドセメント : 2000 g

水 : 800 g

川砂(君津産) : 1000 g

補強繊維材 : 60 g
混和剤(減水剤) : 0.3重量% (対セメント)

30 【0039】このモルタルを4cm×4cm×16cmの型枠に充填し、温度20℃、湿度80%で24時間養生後脱型し、水中にて6日間養生して繊維補強硬化体を製造した。このようにして得られた硬化体について、曲げ強度及び破断歪を測定するとともに、その破断面の顕微鏡写真から0.1mmメッシュ中の繊維本数を数え、式(I)で得られる分散係数β

【0040】

【数1】

$$\beta = e^{-\phi(x)}$$

40 【0041】ここで、

【0042】

【数2】

$$\phi(x) = \left[\sqrt{\frac{\sum (X_i - \mu)^2}{n}} \right] / \mu$$

【0043】〔μ : 試料中に含まれる繊維本数の平均値、n : 試料数(225)、X_i : 各試料中に含まれる繊維本数〕にて繊維の分散性を定量化した。その結果

11

12

を表4に示す。

【0044】

*【表4】

*

	補強繊維	分散度	曲げ強度(kgf/cm ²)	破断歪(%)
実施例1	CF	0.64	73.3	1.29
実施例2	CF	0.69	75.8	1.34
実施例3	CF	0.73	80.9	1.48
実施例4	CF	0.74	83.1	1.50
実施例5	CF	0.73	82.8	1.47
実施例6	CF	0.72	82.7	1.51
実施例7	CF	0.71	81.3	1.52
実施例8	GF	0.76	172.1	3.98
実施例9	VF	0.77	109.2	5.06
実施例10	CF	0.71	81.6	1.59
比較例2	CF	0.30	53.1	0.76
比較例3	CF	0.27	42.3	0.88

【0045】実施例11～17、比較例5～8

表5に示す各成分を水中で混合分散させ、実施例1と同様にして抄造体を作成した。比較例5及び比較例8の組成のものは抄造できなかった。ここで成分(A)として用いた繊維の性状は前記表2のものと同じである。このようにして得られた坪量80g/m²の抄造体を補強繊維材として用い、実施例1と同様にしてモルタルを作製し、評価した。その結果を表6に示す。

※【0046】比較例9～11

表5中の実施例13、15、16で成分(A)として用いた繊維をそのまま投入し、実施例1と同様にしてモルタルを作製し、各物性を求めた。その結果を表6に示す。

【0047】

【表5】

※

	成分A	成分B	成 分 C	成分D*	比率A/B/C/D
実施例11	CF	NBKP	PVA	使用	29/60/10/1
実施例12	CF	NBKP	PVA	使用	84/10/ 5/1
実施例13	CF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	使用	84/10/ 5/1
実施例14	CF	LBKP	PVA/CMC-H=1/1	使用	84/10/ 5/1
実施例15	GF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	-	85/10/ 5/0
実施例16	VF	NBKP	PVA/CMC-H=1/1	使用	79/10/10/1
実施例17	CF	NBKP	CMC-H	使用	79/10/10/1
比較例5	CF	NBKP	PVA	使用	95/ 3/ 1/1
比較例6	CF	NBKP	PVA	使用	59/10/30/1
比較例7	CF	NBKP	合成ゴム	使用	79/10/10/1
比較例8	CF	NBKP	-	使用	84/15/ 0/1

【0048】*4 成分D：ステアリルアルコール(E
O)₂₀

【0049】

【表6】

13

14

	補強繊維	分散度	曲げ強度(kgf/cm ²)	破断率(%)
実施例11	CF	0.79	86.3	1.51
実施例12	CF	0.87	90.6	1.72
実施例13	CF	0.87	92.7	1.65
実施例14	CF	0.85	91.8	1.63
実施例15	GF	0.80	184.6	4.31
実施例16	VF	0.84	115.4	5.83
実施例17	CF	0.82	89.5	1.56
比較例6	CF	0.15	44.6	0.61
比較例7	CF	0.26	47.9	0.69
比較例9	CF	0.36	56.1	0.82
比較例10	GF	0.39	107.2	2.09
比較例11	VF	0.35	76.9	2.93

【0050】実施例18～34、比較例12

表7に示す各成分を用い、さらに(A)成分として表8に示す性状のものを用いた以外は実施例1と同様にして繊維補強硬化体を作製し、各物性を求めた。その結果を表9に示す。

【0051】比較例13、14

*補強繊維材として、実施例18及び実施例32でそれぞれ用いた各成分(A)をそのまま用いた以外はそれぞれ実施例18及び実施例32と同様にして繊維補強硬化体を作製し、各物性を求めた。その結果を表9に示す。

【0052】*20【表7】

	成分A	成分B	成分C	成分D	HLB	比率A/B/C/D
実施例18	ピッチ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₃	4.5	84/10/ 5/1
実施例19	ピッチ	N B K P	PVA	オクタノール(EO) ₂₀	10.6	84/10/ 5/1
実施例20	ピッチ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₂₀	13.0	58/10/30/2
実施例21	ピッチ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₂₀	13.0	15/75/ 9/1
実施例22	ピッチ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₂₀	13.0	30/60/ 5/5
実施例23	ピッチ	N B K P	PVA	ラウリルアルコール(EO) ₂₀	14.9	84/10/ 5/1
実施例24	ピッチ	N B K P	PVA	ベニケンタルコール(EO) ₂₀	12.1	84/10/ 5/1
実施例25	ピッチ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₈	8.8	84/10/ 5/1
実施例26	ピッチ	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₁₅	16.8	84/10/ 5/1
実施例27	ピッチ	N B K P	PVA	ステアリン酸(EO) ₂₀	13.2	85/ 9/ 5/1
実施例28	ピッチ	N B K P	PVA	セチルアミン(EO) ₂₅	14.6	84/10/ 5/1
実施例29	ピッチ	N B K P	PVA	オレオラミド(EO) ₂₀	13.2	84/10/ 5/1
実施例30	ピッチ	N B K P	CMC-H	ステアリン酸(EO) ₂₀	13.2	85/ 9/ 5/1
実施例31	ピッチ	L B K P	PVA	ステアリン酸(EO) ₂₀	13.2	85/ 9/ 5/1
実施例32	PAN	N B K P	PVA	ステアリルアルコール(EO) ₂₀	13.0	84/10/ 5/1
実施例33	ピッチ	N B K P	PVA	-	-	85/10/ 5/0
実施例34	PAN	N B K P	PVA	-	-	85/10/ 5/0
比較例12	ピッチ	N B K P	合成ゴム	ステアリルアルコール(EO) ₂₀	13.0	84/10/ 5/1

【0053】

※※【表8】

	繊維長 (mm)	繊維径 (μm)	比重 (g/cm ³)	引張強度 (kgf/mm ²)	引張弾性率 (kgf/mm ²)	伸度 (%)
ピッチ系	3	18.0	1.65	78	3800	2.0
PAN系	3	7.0	1.77	350	24000	1.5

【0054】

50【表9】

	炭素繊維	分散度	曲げ強度(kgf/cm ²)	破断歪(%)
実施例18	ピッチ	0.79	88.3	1.49
実施例19	ピッチ	0.77	87.1	1.48
実施例20	ピッチ	0.73	83.6	1.38
実施例21	ピッチ	0.70	79.0	1.28
実施例22	ピッチ	0.71	79.5	1.30
実施例23	ピッチ	0.86	90.5	1.70
実施例24	ピッチ	0.85	90.7	1.66
実施例25	ピッチ	0.81	88.7	1.61
実施例26	ピッチ	0.77	89.4	1.54
実施例27	ピッチ	0.88	93.0	1.70
実施例28	ピッチ	0.85	90.0	1.69
実施例29	ピッチ	0.84	89.2	1.64
実施例30	ピッチ	0.87	93.1	1.69
実施例31	ピッチ	0.88	92.9	1.70
実施例32	PAN	0.85	211.6	1.53
実施例33	ピッチ	0.63	70.1	1.15
実施例34	PAN	0.61	138.3	1.11
比較例12	ピッチ	0.26	47.9	0.69
比較例13	ピッチ	0.36	56.1	0.82
比較例14	PAN	0.33	56.5	0.80